SOLID POLYMER FUEL CELL AND ITS ELECTRODE

Patent number:

JP8088007

Publication date:

1996-04-02

Inventor:

AOYAMA HIROKO; UCHIDA MAKOTO; EDA NOBUO

Applicant:

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international:

H01M4/86; H01M8/10

- european:

H01M8/10B2

Application number:

JP19940221310 19940916

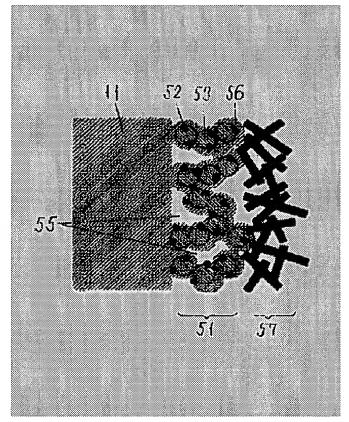
Priority number(s):

JP19940221310 19940916

Report a data error here

Abstract of JP8088007

PURPOSE: To efficiently supply gas to an electrode catalyst layer by specifying the primary particle size and specific surface area of carbon powder, and the diameter and volume of pores in a catalyst layer. CONSTITUTION: A solid polymer electrolyte 11 and a catalyst layer 51 comprising carbon powder carried with noble metal catalysts are formed on one surface of a gas diffusion layer 37. The carbon powder has a primary particle size of 200-350&angst and a specific surface area of of 700-1000 m<2> /g, and the catalyst layer 51 has pores 55. The pares 55 have a diameter of 0.04-1.0&mu m and a volume of 0.035-0.05 cm<3>/g. Since the pores 55 formed between carbon particles as a gas channel are not filled with the solid polymer electrolyte 11, gas supply performance is enhanced. By adding carbon powder water-repellent treated with fluororesin, catalyst particles 52 are not excessively covered with the fluororesin, the gas channel is increased and water repellent property is enhanced.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-88007

(43)公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int.Cl.6

識別記号

FI

技術表示箇所

В

H01M 4/86

M

8/10

9444-4K

庁内整理番号

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平6-221310

平成6年(1994)9月16日

(71) 出顧人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 青山 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 江田 信夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍜治 明 (外2名)

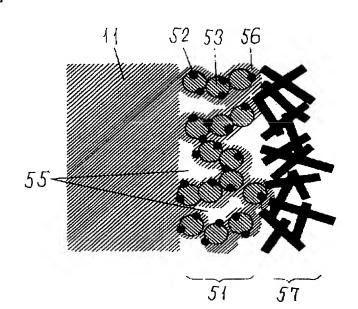
(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池およびその電極

(57)【要約】

(修正有)

【目的】 触媒粒子をフッ素樹脂で過多に被覆すること なく電極触媒層にガス供給状態を良好にすることができ るガスチャネルを形成し、ガス供給能がより高い高性能 な固体高分子型燃料電池用電極を提供する。

【構成】 固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭 素粉末とからなる触媒層を有する電極で、炭素粉末の一 次粒子径は200~350Åで比表面積が700~10 00m²/gであり、触媒層は細孔を有し、その細孔の 直径が0.04~1.0 μ mで、かつ細孔容積が0.0 35~0.130 c m^3 である。



10



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末からなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記炭素粉末は一次粒子径が $200\sim350$ Åで比表面積が $700\sim1000$ m²/gであり、前記触媒層は細孔を有していてその細孔の直径が $0.04\sim1.0\mu$ mで、かつ細孔の容積が $0.035\sim0.05$ c m³/g である固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項2】固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる固体高分子型燃料電池であって、上記 2つの電極のうち少なくとも一方の電極は、少なくとも 固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末からなる触媒層をガス拡散層の片面に形成したものであって、前記炭素粉末は一次粒子径が200~350Åで比表面積が700~1000 m^2/g であり、前記触媒層は細孔を有していてその細孔の直径が0.04~1.0 μ mで、かつ細孔の容積が0.035~0.05 c m³/ g である固体高分子型燃料電池。

【請求項3】少なくとも固体高分子電解質のアルコール 20 溶液と有機溶媒とを混合して生成したコロイド状分散液と貴金属触媒を担持した炭素粉末からなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記炭素粉末は一次粒子径が200~350Åで比表面積が700~1000 m^2 /gであり、前記触媒層は細孔を有していてその細孔の直径が0.04~1.0 μ mで、かつ細孔の容積が0.035~0.05 m^3 /gである固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項4】固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる固体高分子型燃料電池であって、上記2つの電極のうち少なくとも一方の電極は、少なくとも固体高分子電解質のアルコール溶液と有機溶媒とを混合して生成したコロイド状分散液と貴金属触媒を担持した炭素粉末からなる触媒層をガス拡散層の片面に形成したものであって、前記炭素粉末は一次粒子径が200~350Åで比表面積が700~1000 m^2/g であり、前記触媒層は細孔を有していてその細孔の直径が0.04~1.0 μ mで、かつ細孔の容積が0.035~0.05 m^3/g である固体高分子型燃料電池。

【請求項5】少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を $25\sim70$ 重量%有する炭素粉末とからなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記貴金属触媒を担持した炭素粉末は一次粒子径が $250\sim350$ Åで比表面積が $700\sim1000$ m²/gであり、前記触媒層は細孔を有していてその細孔の直径が $0.04\sim1.0$ μmで、かつ細孔の容積が $0.035\sim0.13$ cm³/gである固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項6】固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配し た電極とからなる固体高分子型燃料電池であって、上記 50

2つの電極のうち少なくとも一方の電極は、少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を $25\sim70$ 重量%有する炭素粉末とからなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記貴金属触媒を担持した炭素粉末は一次粒子径が $250\sim350$ Åで比表面積が $700\sim1000$ m²/gであり、前記触媒層は細孔を有していてその細孔の直径が $0.04\sim1.0\mu$ mで、かつ細孔の容積が $0.035\sim0.13$ cm³/gである固体高分子型燃料電池。

【請求項7】少なくとも固体高分子電解質のアルコール溶液と有機溶媒とを混合して生成したコロイド状分散液と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を25~70重量%有する炭素粉末とからなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記貴金属触媒を担持した炭素粉末は一次粒子径が250~350Åで比表面積が700~1000㎡2/gであり、前記触媒層は細孔を有していてその細孔の直径が0.04~1.0μmで、かつ細孔の容積が0.035~0.13cm³/gである固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項8】固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる固体高分子型燃料電池であって、上記2つの電極のうち少なくとも一方の電極は、少なくとも固体高分子電解質のアルコール溶液と有機溶媒とを混合して生成したコロイド状分散液と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を25~70重量%有する炭素粉末とからなる触媒層をガス拡散層の片面に形成したものであって、前記貴金属触媒を担持した炭素粉末は一次粒子径が250~350Åで比表面積が700~1000 m²/gであり、前記触媒層は細孔を有していてその細孔の直径が0.04~1.0μmで、かつ細孔の容積が0.035~0.13cm³/gである固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、燃料として純水素、またはメタノール及び化石燃料からの改質水素などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池の電極に関するものであり、特に固体高分子型燃料電池に関するものである。

[0002]

【従来の技術】固体高分子型燃料電池は常温で作動し、常圧で1A/cm²以上の高出力が得られる。このような高電流密度での出力を可能にするためには、電極触媒層における触媒粒子と固体高分子電解質との接触面積、すなわち反応面積の増大および反応サイトへのガス供給能の向上が重要となる。このうち、ガス供給能を向上させるためには、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂などのフッ素樹脂を撥水材として電極触媒層に添加して反応ガスの供給路(ガスチャネル)を形成する



試みがなされてきた。

【0003】例えば、特開平4-264367号公報で は触媒を担持した炭素粉末とPTFEのコロイド分散液 との混合液を用いて電極を作製し、触媒層表面に固体高 分子電解質溶液を塗布している。また、特開平5-36 418号公報では触媒とPTFE粉末とを固体高分子電 解質溶液に分散・混練して触媒層を作製している。

[0004] さらにJ. Electroanal. Ch em. 197 (1986) の195頁では、PTFEに より撥水処理した炭素粉末と触媒を担持した炭素粉末と を混合してガス拡散電極の触媒層を作製し、電解液とし て酸性水溶液を用いるものが示されている。

【0005】一方、フッ素系の固体高分子電解質の酸素 透過能が高いことに着目し、フッ素樹脂を添加せずに触 媒層の厚みを減少させることによりガス供給能を高める 試みがされている。

【0006】例えば、米国特許5,211,984号明 細書では、グリセリンもしくはテトラブチルアンモニウ ム塩を溶媒として固体高分子電解質と触媒と炭素粉末の インク状分散液を作製し、PTFE製フィルム上に成型 した後固体高分子電解質膜表面に転写する方法、もしく は固体高分子電解質膜をNa型に置換した後に、その膜 の表面に上記インク状分散液を塗布して125℃以上で 加熱乾燥し、再び固体高分子電解質膜をH型に置換する 方法が報告されている。このとき触媒層の厚みは約10 μm未満と小さく、反応ガスの供給は固体高分子電解質 中を拡散することにより行っている。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記特許 に記載されている従来の方法では、フッ素樹脂によって 触媒粒子が過多に被覆されて反応面積が減少し、分極特 性が低下するという欠点を有していた。一方上記 J. E lectroanal. Chem. 197 (1986) の195頁のようにPTFEによって撥水処理した炭素 粉末を用いると、PTFEによる触媒粒子の被覆は抑制 できるが、電解液として酸性水溶液を用いているため、 固体高分子電解質を触媒層に添加した場合において撥水 処理された炭素粉末の添加の有無やその添加率による効 果の検討が行われていなかった。

【0008】また上記米国特許では、触媒層は触媒担持 炭素粉末と親水性の固体高分子電解質のみからなる緻密 なフィルムであるため、ガスチャネルが形成されず生成 水によるフラッディングによって高電流密度での電池電 圧が低くなるか、または不安定となるという欠点を有し ていた。

【0009】本発明は上記従来の課題を解決するもの で、固体高分子型燃料電池の電極において、触媒粒子を フッ素樹脂で過多に被覆することなく、電極触媒層にガ ス供給状態を良好にすることができるガスチャネルを形 成するものである。

[0010]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため に、本発明の固体高分子型燃料電池用電極は少なくとも 固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末から なる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であっ て、前記炭素粉末は一次粒子径が200~350Åで比 表面積が700~1000m2/gであり、前記電極の 触媒層はガスチャネルとして細孔を有し、その細孔の直 径が 0.04~1.0 μmで、かつ細孔の容積が 0.0 35~0.05cm³/gである構造を特徴とするもの

【0011】さらに、少なくとも固体高分子電解質と貴 金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を25~70 重量%有する炭素粉末とからなる触媒層をガス拡散層の 片面に形成した電極であって、前記貴金属触媒を担持し た炭素粉末は一次粒子径が200~350Åで比表面積 が700~1000m2/gであり、上記電極の触媒層 は直径0.04~1.0μmの細孔容積が0.04~ 0.13cm³/gである構造を特徴とする固体高分子 型燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池を提供する ものである。

[0012]

20

【作用】以上のような細孔構造の触媒層によって、図1 に示すように触媒担持炭素粒子53間に形成されるガス チャネル用の細孔55を固体高分子電解質56が充填し ないため、ガス供給能が高く優れた分極特性を発揮する 固体高分子型燃料電池用電極を実現することができる。 さらに図2のフッ素樹脂59によって撥水処理された炭 素粉末60を添加することにより、触媒粒子52をフッ 素樹脂59で過多に被覆することなくガスチャネル用の 細孔55を増加させ、かつ撥水性を向上させて、ガス供 給能及び生成水排出能が高く優れた分極特性を発揮し、 電圧安定性の優れた固体高分子型燃料電池用電極を実現 することができる。

[0013]

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに詳しく 説明する。

【0014】 (実施例1) 固体高分子電解質のアルコー ル溶液としてアルドリッチ・ケミカル社製の5%Naf i on溶液を固体高分子電解質量が0.1~1.4mg /cm²となるようn-酢酸ブチル10mlと混合・攪 拌して高分子電解質のコロイド状分散液を生成した。こ のコロイド状分散液に白金触媒を10~30重量%担持 させた炭素粉末を白金量が $0.5mg/cm^2$ となるよ う添加し、固体高分子電解質を触媒を担持した炭素粉末 の表面に吸着させた。なおこの炭素粉末は一次粒子径が 200~350Åで比表面積が700~1000m2/ gである。この分散液を超音波分散器を用いてペースト 状とした。このペーストをあらかじめ20~60重量% 50 のフッ素樹脂を添加した(株)東レ製のカーボンペーパー

40

5

上に塗着し、本発明の電極Aを作製した。この電極Aをデュポン社製の固体高分子電解質膜Nafion117の両面に $120\sim200$ \mathbb{C} 、 $5\sim100$ kg/c m² でホットプレスし、本発明の電池A′を作製した。

【0015】(実施例2)固体高分子電解質のコロイド 状分散液に、さらにPTFEを25~70重量%添加し て撥水処理した炭素粉末を白金触媒を担持した炭素粉末 に対して10~60重量%となるよう添加した他は(実 施例1)と全く同様とし、本発明の電極B及び電池B′ を作製した。

【0016】 (比較例1) 白金触媒を10~25重量% 担持させた炭素粉末と、PTFEを25~70重量%添 加して撥水処理した炭素粉末と混合した。このとき白金 量は0.5mg/cm²とし、撥水処理した炭素粉末は 白金触媒を担持した炭素粉末に対して40重量%となる よう添加した。この触媒層用混合粉末をフッ素樹脂を重 量比で20~60%添加したカーボンペーパー上に散布 し、340~360℃、5~20kg/cm²でホット プレスし、電極を作製した。この電極への固体高分子電 解質の添加は、固体高分子電解質量が1.0mg/cm 20 ²となるようアルドリッチ・ケミカル社製の5%Naf ion溶液をイソプロピルアルコールで希釈した溶液を カーボンペーパー側からポンプによって吸引した状態で 塗布し、乾燥させる方法を用いた。このようにして作製 した電極Cを(実施例1) と同様の方法で固体高分子電 解質膜Nafion117と接合し、電池C'を作製し

【0017】そして、前記電極A、B及びCの細孔分布 を水銀ポロシメータ(マイクロメトリクス社製、Aut o Pore9220)を用いて水銀圧入法により測定 30 した。

【0018】また、本発明の電池A'、B'及び比較の電池C'の正負極に60で加湿した水素及び酸素をそれぞれ供給し、セル温度を500として放電試験を行った。

【0019】図3に電極Aにおいて固体高分子電解質量を $0.1\sim1.4\,\mathrm{mg/c\,m^2}$ としたときの直径 $0.0\,4\sim1.0\,\mu$ mの細孔容積の変化を示す。直径 $0.04\,\sim1.0\,\mu$ mの細孔は炭素粒子の凝集体に形成される孔でガスチャネルとして機能する。なおこの細孔は炭素粉 $40\,\mathrm{km}$ 未の一次粒子径によってその大きさが異なり、一次粒子径の 2 倍以上の直径の孔となる。固体高分子電解質量の 2

*増加より固体高分子電解質が細孔中に入り込み細孔容積 は0.062cm³/gから0.031cm³/gまで減 少した。

【0020】図4に電極Aの細孔容積と電池A′の電流密度50、600および800mA/cm²における電池電圧の関係を示した。細孔容積が0.05cm³/gより大きい場合、全ての電流密度における電池電圧が低くなった。また細孔容積が0.035cm³/gより小さいと、濃度分極が支配的となる600及び800mA/cm²における電池電圧が低く、高電流密度域での電圧の安定性が低下した。

【0021】図3に示したように細孔容積が $0.05cm^3/g$ より大きい場合では、触媒層中の固体高分子電解質量が $0.5mg/cm^2$ 未満と少ない。このことから反応面積が小さく、活性化分極の支配域である $50mA/cm^2$ における電池電圧が低いと考えられる。

【0022】一方、細孔容積が0.035cm³/gより小さい場合、触媒層中の固体高分子電解質量が1.2 mg/cm²より多い。このことから固体高分子電解質で埋められる細孔が増加してガス供給能が低下し、高電流密度域における電池電圧が低下したと考えられる。さらに、親水性の固体高分子電解質で占められる細孔が多いため、生成水が電極触媒層に保持されてフラッディングが起こりやすくなり、高電流密度域での電池電圧の安定性が低下したと考えられる。

【0023】このように細孔容積が $0.035\sim0.0$ $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である触媒層を有する電極を用いた電池が 高い分極特性と優れた電圧安定性を示した。

【0024】ついで、図5に電極Bの撥水処理した炭素粉末の添加率による直径0.04~1.0 μ mの細孔の容積の変化と、比較の電極Cの細孔の容積を示した。なおこのときの固体高分子電解質量は1.0mg/cm2とした。本発明の電極Bの細孔容積は撥水処理した炭素粉末の添加率の増加によって増大し、特に撥水処理した炭素粉末の添加率が30重量%以上で著しく増大した。一方、電極Cの細孔容積は、撥水処理した炭素粉末が同量である本発明の電極Bの0.090cm3/gと比較して、0.164cm³/gと大きかった。

【0025】(表1)に撥水処理した炭素粉末の各添加率における触媒層の厚みを示した。

[0026]

【表1】

豫水処理炭素粉末の							
添加率/重量%	0	10	20	30	40	50	60
触媒層厚み/μm	8	22	2 5	3 2	4 5	5 1	65

【0027】撥水処理炭素粉末の増加によって、触媒層 の厚みが大きくなっていることがわかる。

【0028】図6に本発明の電極Bの比較の電極Cの細 50 した。比較の電池C'の電圧が750mVであるのに対

孔容積と電池B' およびC' の電流密度50、600及 び1000mA/c m²における電池電圧との関係を示



し、本発明の電池 B'の電圧は $780 \sim 830 \,\mathrm{m}\,\mathrm{V}\,\mathrm{e}\,\mathrm{a}$ い値であった。また電池 B'では、活性化分極の支配域である $50 \,\mathrm{m}\,\mathrm{A}/\mathrm{c}\,\mathrm{m}^2$ での電圧は細孔容積の増加によってわずかに低下した。濃度分極の支配域である $600 \,\mathrm{D}\,\mathrm{W}\,\mathrm{I}\,\mathrm{O}\,\mathrm{O}\,\mathrm{m}\,\mathrm{A}/\mathrm{c}\,\mathrm{m}^2$ では、電池 C'に対して電池 B'は高い電池電圧を示した。また細孔容積の増加に伴って電池電圧が上昇し、電池電圧の安定性も向上した。しかし細孔容積が $0.130 \,\mathrm{c}\,\mathrm{m}^3/\mathrm{g}\,\mathrm{s}\,\mathrm{b}\,\mathrm{t}$ 大きくなると撥水処理した炭素粉末を添加しないものより低い電池電圧を示し、かつ電池電圧の安定性が悪くなった。

【0029】低電流密度域での電圧低下がわずかであることから、接水処理した炭素粉末の添加によってPTF Eによる白金触媒の被覆、すなわち触媒の反応面積の減少を抑制することが可能となった。さらに接水処理した炭素粉末の添加によって電極の厚みは増加するが、図5に示したようにガスチャネルである細孔が増加して反応サイトへのガス供給能が向上し、高電流密度域での電圧が上昇するといえる。さらにガスチャネルが接水性のPTFEで形成されるために、生成水の排出がより円滑に行われて電池電圧の安定性が向上すると考えられる。し20かしガスチャネルが0.130cm³/gより大きくなる、すなわち撥水処理炭素粉末が過剰となるとPTFEによる白金触媒の被覆と電極厚みの増加とにより、ガスチャネル形成の効果が打ち消されて電池電圧及び電池電圧の安定性が低下すると考えられる。

【0030】このようにフッ素樹脂を添加して撥水処理を行った炭素粉末を添加した場合、細孔容積が0.040 \sim 0. 130cm $^3/$ gである電極を用いた電池が高い特性を示した。

【0031】なお、図5、図6及び(表1)では固体高 30分子電解質量を $1.0mg/cm^2$ としたが、固体高分子電解質量が $0.6\sim1.2mg/cm^2$ では同様の細孔容積範囲で同等の特性が得られた。

【0032】また、有機溶媒としてn-酢酸ブチルを用いたが、固体高分子電解質のコロイド状分散液を生じさせる溶媒であれば、これに限定されるものではない。また、上記有機溶媒の添加量はより微細なコロイド状分散液が生成する量が選択されることが望ましいが、本発明の実施例はその代表値を記載したものであり、発明の効果を限定するものではない。

【0033】また、実施例では固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国アルドリッチケミカル社製の5%Nafion溶液を用

いたが、プロトン交換基を持つ高分子電解質であれば上 記実施例に限定されるものではなく、分子構造のことな る高分子を同様の効果が得られた。例えばパーフルオロ ビニルエーテル類及び側鎖分子長の異なる高分子やスチ レンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用 いても良い

【0034】さらに本実施例では燃料電池の一例として 水素一酸素燃料電池を取り上げたが、メタノール、天然 ガス、ナフサなどを燃料とする改質水素を用いた燃料電 池、または酸化剤として空気を用いた燃料電池や、直接 にメタノールを燃料に用いた液体燃料電池に適用するこ とも可能である。

[0035]

【発明の効果】以上のように本発明によれば電極触媒層において、ガスチャネルとして炭素粒子間に形成される細孔が固体高分子電解質で充填されないため、ガス供給能が高くより高い分極特性を発揮する固体高分子型燃料電池用電極を実現することができる。さらにフッ素樹脂によって撥水処理された炭素粉末を添加することにより、触媒粒子をフッ素樹脂で過多に被覆することなくガスチャネルの増加かつ撥水性の向上を行い、ガス供給能及び生成水排出能が高くより高い分極特性を発揮し、電圧安定性の優れた固体高分子型燃料電池用電極を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明の電極の断面を示す概略図
- 【図2】本発明の他の電極の断面を示す概略図
- 【図3】細孔容積と固体高分子電解質添加量との関係を 示す図
- 【図4】燃料電池の電圧と細孔容積との関係を示す図
 - 【図5】細孔容積と撥水処理炭素粉末との関係を示す図
 - 【図6】燃料電池の電圧-細孔容積との関係を示す図 【符号の説明】
 - 11 固体高分子電解質膜
 - 51 触媒層
 - 52 触媒粒子
 - 53 触媒担持炭素粉末
 - 55 細孔
 - 56 固体高分子電解質
- 10 57 ガス拡散層
 - 58 固体高分子電解質膜
 - 59 フッ素樹脂
 - 60 撥水処理炭素粉末

